

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

(12) Offenlegungsschrift

(11) DE 3505342 A1

(51) Int. Cl. 4:

G 01 N 27/46

G 01 N 27/56

G 01 N 37/00

(21) Aktenzeichen: P 35 05 342.9
(22) Anmeldetag: 15. 2. 85
(43) Offenlegungstag: 21. 8. 86

Behördenbesitz

(71) Anmelder:

WTW Wissenschaftlich-Technische Werkstätten
GmbH, 8120 Weilheim, DE

(74) Vertreter:

Zipse, E., Dipl.-Phys., 7570 Baden-Baden; Habersack,
H., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 8000 München

(72) Erfinder:

Keller, Reinhard, 8121 Wielenbach, DE

(56) Recherchenergebnisse nach § 43 Abs. 1 PatG:

DE-PS 29 37 227
DE-OS 29 37 227
DE-OS 28 45 805

(54) Verfahren zum automatischen Eichen eines elektrischen Meßgerätes mit potentiometrischen Meßketten,
insbesondere pH-Elektroden

Das Verfahren zum automatischen Eichen eines elektrischen Meßgerätes mit potentiometrischen Meßketten, insbesondere pH-Elektroden, bei dem nacheinander in wenigstens zwei unterschiedlichen Eichlösungen von der potentiometrischen Meßkette abgegebene Spannungswerte erfaßt werden und aus diesen Spannungswerten unter Verwendung abgespeicherter Pufferwerte üblicher Eichlösungen die Kenngrößen der Elektrode selbsttätig berechnet werden. Zunächst werden dazu nacheinander in zwei Eichlösungen von der potentiometrischen Meßkette abgegebene Spannungen und über einen angeschlossenen Temperaturfühler die Temperaturen der Eichlösung erfaßt. Aus den gemessenen Spannungs- und Temperaturwerten sowie aus fest abgespeicherten Pufferwerten werden nun unmittelbar mit allen möglichen Kombinationen Kenngrößen wie Steilheit und Asymmetriepotential der Elektrode solange berechnet, bis die Kenngrößen innerhalb meßtechnisch sinnvoller Grenzen liegen.

DE 3505342 A1

DE 3505342 A1

WTW-Wissenschaftlich-Technische-
Werkstätten GmbH
8120 Weilheim

WT 32
15. Febr. 1985

Patentansprüche:

1. Verfahren zum automatischen Eichen eines elektrischen Meßgerätes mit potentiometrischen Meßketten, insbesondere pH-Elektroden, bei dem nacheinander in wenigstens zwei unterschiedlichen Eichlösungen von der 5 potentiometrischen Meßkette abgegebene Spannungswerte erfaßt werden und aus diesen Spannungswerten unter Verwendung abgespeicherter Pufferwerte üblicher Eichlösungen die Elektroden-Kennlinie selbsttätig berechnet wird, dadurch gekennzeichnet, daß aus den Meß- und Speicherwerten (10 $U_1, \vartheta_1; U_2, \vartheta_2; pH_1 \dots pH_n; f_1 \dots f_n$) Kenngrößen wie Steilheit (S) und Asymmetriepotential (U_{ASY}) der Elektrode unmittelbar ermittelt, die ermittelten Kenngrößen bewertet und aufgrund des Ergebnisses die jeweils ermittelten Kenngrößen freigegeben oder gesperrt werden.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die ermittelten Kenngrößen (S, U_{ASY}) mit vorgegebenen Grenzwerten verglichen werden.
- 20 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Kenngrößen (S, U_{ASY}) der Gerätekennlinie durch aufeinanderfolgendes Berechnen-Vergleichen auf der Grundlage möglicher Kombinationen ermittelt werden.

3505342

- 2 -

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet, daß ebenfalls die Temperaturwerte
(ϑ_1, ϑ_2) der Eichlösungen erfaßt und bei der Ermittlung
der Kenngrößen (S, U_{ASY}) berücksichtigt werden.

VERFAHREN ZUM AUTOMATISCHEN EICHEN
EINES ELEKTRISCHEN MESSGERÄTES MIT
POTENTIOMETRISCHEN MESSKETTEN, IN-
BESONDERE pH-ELEKTRODEN

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum automatischen Eichen gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1. pH-Elektroden-Kennlinien werden mit hinreichender Genauigkeit als Gerade im Spannungs-/pH-Wert-Feld dargestellt. Die Kennlinien sind, siehe Fig. 1, definiert durch ihren Nullpunkt $P_{ASY}(7, U_{ASY})$ und ihre Steilheit S .

5 S ist eine Funktion der Temperatur, der Asymmetriepunkt P_{ASY} kann in guter Näherung als temperaturinvariant angesehen werden.

10 Ist somit die Kennlinie einer Elektrode, gegeben durch ihre Kenngrößen U_{ASY} und S , bei Meßguttemperatur bekannt, so ist aus einer Geradengleichung und einem gemessenen Elektrodenpotential U_x der dazugehörige pH-Wert pH_x zu berechnen. Aufgabe der Eichung ist also, die Kennlinie einer Elektrode in Form der 15 beiden Kenngrößen U_{ASY} und S zu ermitteln.

Dies erfolgt herkömmlicherweise dadurch, daß Spannungswerte U_1 und U_2 nacheinander in zwei verschiedenen Eichlösungen (Pufferlösungen) erfaßt werden, wobei den Eichlösungen definierte pH-Werte zugeordnet sind.

20 Die Zuordnung geschieht entweder durch den Benutzer, indem die pH-Werte dem Meßgerät eingegeben werden (Verfahren 1), oder das Meßgerät identifiziert die Eichlösung aufgrund des abgegebenen Elektrodensignals selbsttätig und ordnet der Eichlösung einen dem Elektrodensignal entsprechenden abgespeicherten pH-Wert zu (Verfahren 2).

Bei beiden Verfahren sind somit zwei Geradenpunkte $P_1(pH_1, U_1)$; $P_2(pH_2, U_2)$ festgelegt, woraus die Kenngrößen

der Elektrodenkennlinie berechnet werden können.

Bei Verfahren 1 ist jedoch darauf zu achten, daß Eichlösungen nicht verwechselt werden bzw. keine Fehler bei der Eingabe von pH-Werten begangen werden.

5 Verfahren 2 versucht Verwechslungen der Eichlösungen und andere Fehler seitens des Benutzers auszuschließen, indem das Gerät feststellt, welcher pH-Wert vorliegt. Dazu sind, wie aus DE-PS 29 37 227 bekannt, im Gerät für bestimmte Eichlösungen der jeweilige pH-
10 Wert, sowie der dazugehörige zulässige Bereich des Elektrodensignals gespeichert. Liegt ein Elektrodensignal im Bereich x , so wird ihm der pH-Wert pH_x zugeordnet.

Diese Zuordnung muß eindeutig sein, d.h. die Puffererkennungsbereiche dürfen sich nicht überschneiden,
15 sondern höchstens ohne Lücke aneinandergrenzen.

Um diese Forderung zu erfüllen, muß allerdings der Bereich der an sich zulässigen Elektrodenkenngrößen begrenzt werden, aus denen die Puffer-Erkennungsbereiche abgeleitet sind.

20 Für eine gute und einsatzfähige pH-Elektrode kann man -den Alterungsprozeß eingeschlossen- folgende Grenzwerte für Asymmetriepotential und Steilheit zulassen

$$-55 \text{ mV} \leq U_{ASY} \leq + 55 \text{ mV}$$

$$50 \text{ mV} \leq |S| \leq 60 \text{ mV}$$

25 Die Forderung nach Nichtüberschneidung der Puffererkennungsbereiche lässt jedoch, siehe Fig. 2, z.B. bei Verwendung der Puffer 1,68; 4,01; 6,87 nur noch eine Elektrodensteilheit $|S| > 54,5 \text{ mV/pH}$ zu. Eine Elektrode mit $|S| < 54,5 \text{ mV/pH}$ und $U_{ASY} = -45 \text{ mV}$ gibt in der Eichlösung mit pH 1,68 ein Signal ab, welches im Erkennungsbereich für pH 4,01 liegt.

Obwohl also die Elektrode mit ihren Kenngrößen in einem meßtechnisch noch brauchbaren Bereich liegt, erfolgt eine Fehleichung, weil eine Eichlösung falsch
35 identifiziert wurde.

Da der Bereich, in dem dieses Eichverfahren fehlerfrei funktioniert, kleiner ist als der in der Praxis auftretende und zugelassene Bereich der Elektrodenkenngrößen, ist die Wahrscheinlichkeit für eine Falscheichung 5 gegeben.

Eine Falscheichung kann nur dann ausgeschlossen werden, wenn zusätzlich eine visuelle Kontrolle seitens des Benutzers erfolgt, ob das Gerät den richtigen Puffer identifiziert hat. Damit ist eine Vollautomatik nicht 10 mehr gegeben.

Selbstverständlich sind jeder automatischen Methode Grenzen gesetzt, außerhalb welcher die Methode ver sagt. Ein zuverlässiges Verfahren sollte diese Grenzen jedoch möglichst weit stecken. Auf jeden Fall muß der 15 Bereich, in dem das Verfahren fehlerfrei arbeitet, gleich oder größer sein als der Bereich der an sich zulässigen und in der Praxis auftretenden Kenngrößen für eine brauchbare Elektrode.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zum 20 automatischen Eichen eines elektrischen Meßgerätes mit potentiometrischen Meßketten zu schaffen, das in einem solchen Bereich der an sich zulässigen und in der Praxis auftretenden Kenngrößen für eine brauchbare Elektrode zuverlässig arbeitet.

Diese Aufgabe wird mit einem Verfahren gelöst, 25 wie es durch den Anspruch 1 gekennzeichnet ist. Weiter bildungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen beschrieben.

Die Arbeitsweise des erfindungsgemäßen Verfahrens 30 besteht darin, daß unmittelbar die Elektrodenkenngrößen ermittelt und die ermittelten Daten bewertet werden, und aufgrund des Ergebnisses eine Messung freigegeben oder gesperrt wird.

Bei Anwendung des Verfahrens auf pH-Elektroden erfaßt das Meßgerät dazu nacheinander in zwei Eichlösungen von der pH-Elektrode abgegebene Spannungen und vor-
teilhaft über einen angeschlossenen Temperaturfühler
5 die Temperaturen der Eichlösungen.

Auf diese Weise werden in einer Eichlösung 1 die Werte U_1, ϑ_1 und in einer Eichlösung 2 die Werte U_2, ϑ_2 bestimmt. Es wird zunächst geprüft, ob $U_2 < U_1$. Wenn nicht, wird U_1 mit U_2 und ϑ_1 mit ϑ_2
10 getauscht.

Das Gerät berechnet nun unmittelbar aus den gemessenen $U_1, \vartheta_1; U_2, \vartheta_2$ und fest abgespeicherten Pufferwerten $pH_1, pH_2 \dots pH_n$ sowie abgespeicherten Werten $f_1, f_2 \dots f_n$, welche die Temperaturabhängigkeit der Pufferwerte $pH_1, pH_2 \dots pH_n$ beschreiben, mit allen möglichen Kom-
15 binationen $\Delta pH_{ij} = pH_i - pH_j$ die Steilheit

$$S = \frac{U_2 - U_1}{\Delta pH_{ij}} \quad \text{ohne Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit}$$

$$20 \quad S = \frac{U_2 / [1 + \alpha(\vartheta_2 - 25)] - U_1 / [1 + \alpha(\vartheta_1 - 25)]}{[pH_i \cdot f_i(\vartheta_2) - pH_j \cdot f_j(\vartheta_1)]} \quad \text{mit Berück-}\quad \text{sichtigung der Temperaturabhän-}\quad \text{gigkeit}$$

25 mit $i = 1 \dots n; j = 1 \dots n; pH_i > pH_j; \alpha = \text{TK der Nernst-}$
spannung;

solange, bis die Steilheit innerhalb meßtechnisch sinnvoller Grenzen liegt, z.B. $50 \text{ mV/pH} \leq |S| \leq 60 \text{ mV/pH}$ (I)

Daraufhin wird das Asymmetriepotential

$$30 \quad U_{ASY} = U_1 + (7 - pH_j) \cdot S \quad \text{ohne Berücksichtigung der Temperaturabhän-}\quad \text{gigkeit}$$

$$U_{ASY} = U_1 + [7 - pH_j \cdot f_j(\vartheta_1)] \cdot S \cdot [1 + \alpha(\vartheta_1 - 25)] \quad \text{mit Berücksich-}\quad \text{tigung der Tem-}\quad \text{peraturabhän-}\quad \text{gigkeit}$$

berechnet und geprüft, ob es innerhalb vorgegebener Grenzen liegt, z.B. $-45 \text{ mV} \leq U_{ASY} \leq +45 \text{ mV}$ (II)

Ist dies der Fall, gilt die Eichung als erfolgreich abgeschlossen, ansonsten wird mit der Berechnung 5 von Steilheit und Asymmetriepotential fortgefahren, bis die Bedingungen I und II erfüllt sind.

Führt keine Kombination i, j zum Ziel, so gilt die Eichung als nicht durchführbar.

Dieses Verfahren verhindert eine Pufferverwechslung oder falsche Puffereingabe und setzt keine visuelle Kontrolle seitens des Benutzers voraus, weil der Bereich, in dem die Eichung fehlerfrei funktioniert, wesentlich größer ist als der in der Praxis auftretende Kenngrößenbereich einer guten Elektrode.

Mit den vier Standard-Pufferlösungen pH 1,68; 15 4,01; 6,87; 9,18 lässt sich im Temperaturbereich 0°C bis + 60°C eine fehlerfreie Eichung durchführen, wenn die Elektrodenkenngrößen in folgendem Bereich liegen, siehe Fig. 3:

$$20 \quad 42 \text{ mV/pH} \leq |S| \leq 60 \text{ mV/pH} \quad (\text{III})$$

$$-55 \text{ mV} \leq U_{ASY} \leq +55 \text{ mV}$$

Das bedeutet:

1. alle Elektroden, die die Bedingungen I und II erfüllen, werden zur Messung zugelassen.
- 25 2. Darüberhinaus kann keine Elektrode, deren Daten im Bereich III liegen, eine Falscheichung verursachen. Damit ist die Zuverlässigkeit dieses Verfahrens gegenüber bisherigen Methoden erheblich größer und eine Falscheichung weitestgehend ausgeschlossen.

- 8 -

- Leerseite -

Nummer: 35 05 342
Int. Cl. 4: G 01 N 27/46
Anmeldetag: 15. Februar 1985
Offenlegungstag: 21. August 1986

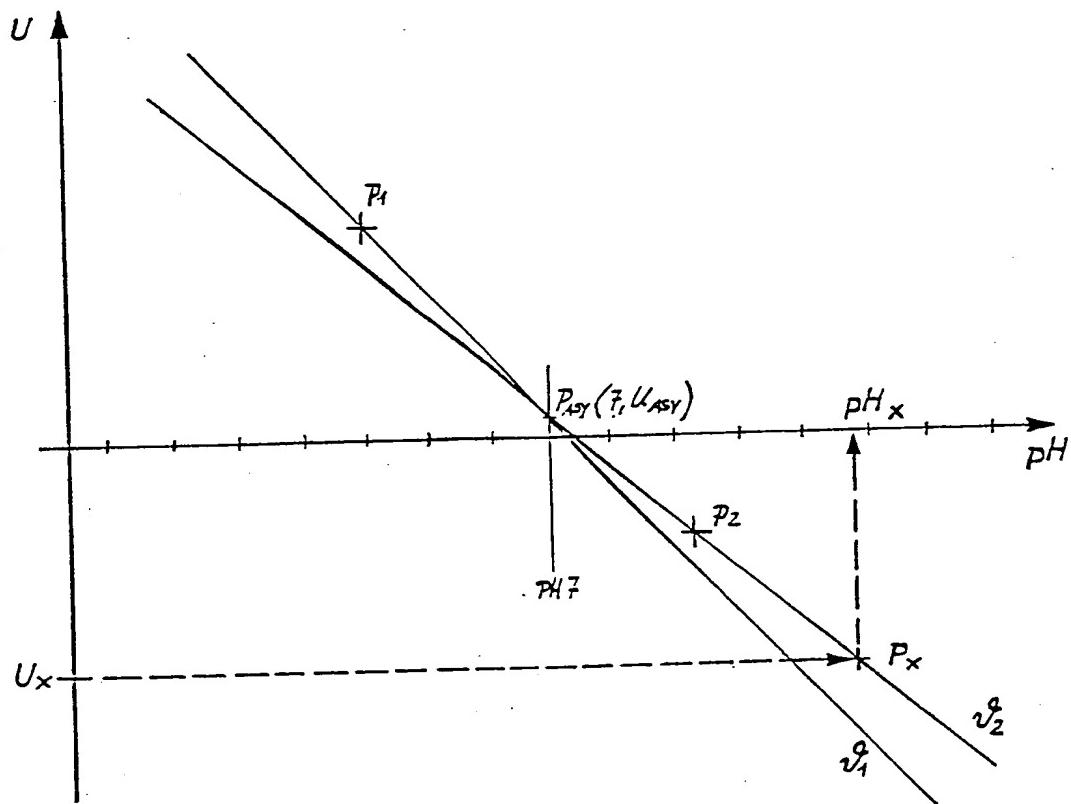


Fig. 1

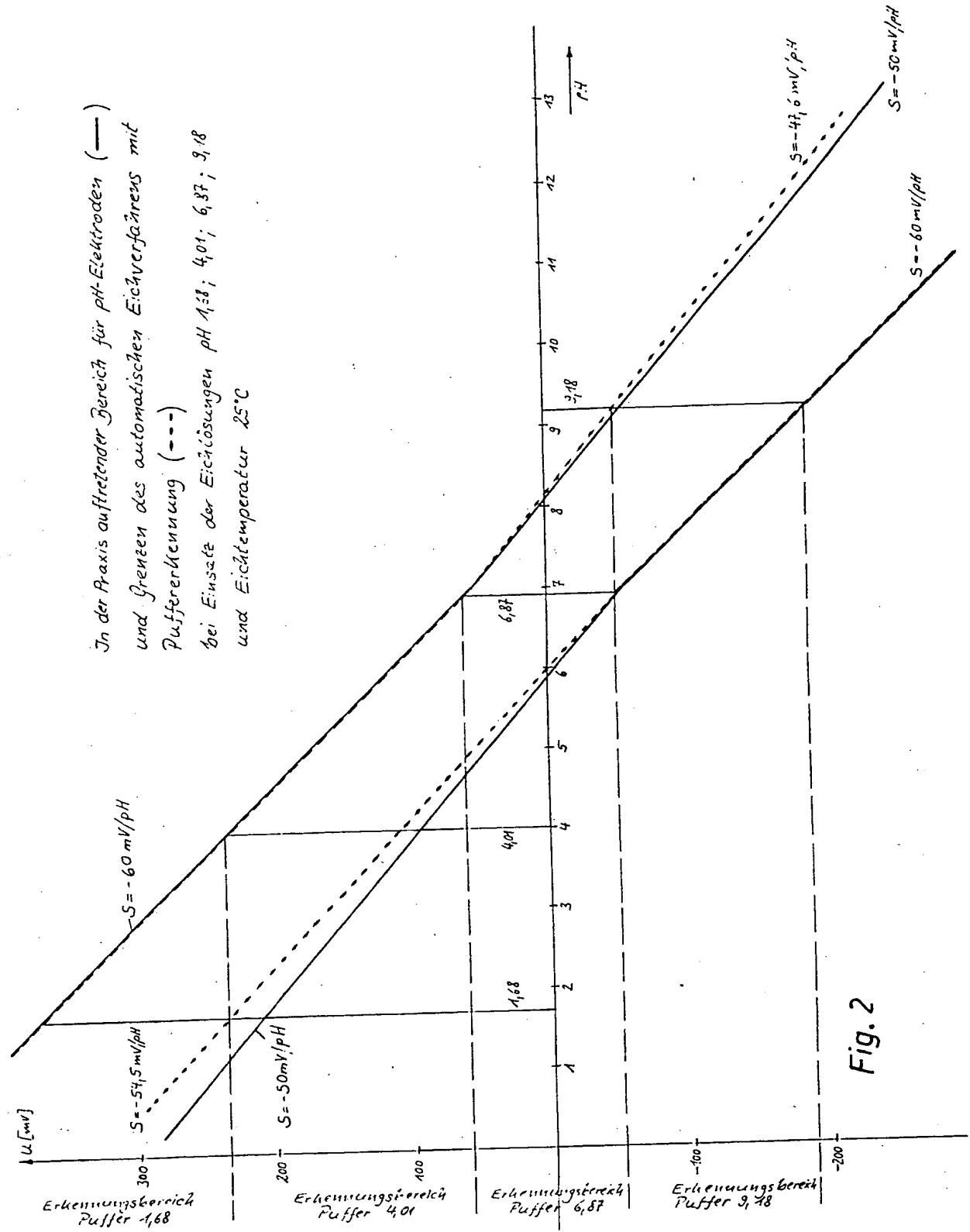


Fig. 2

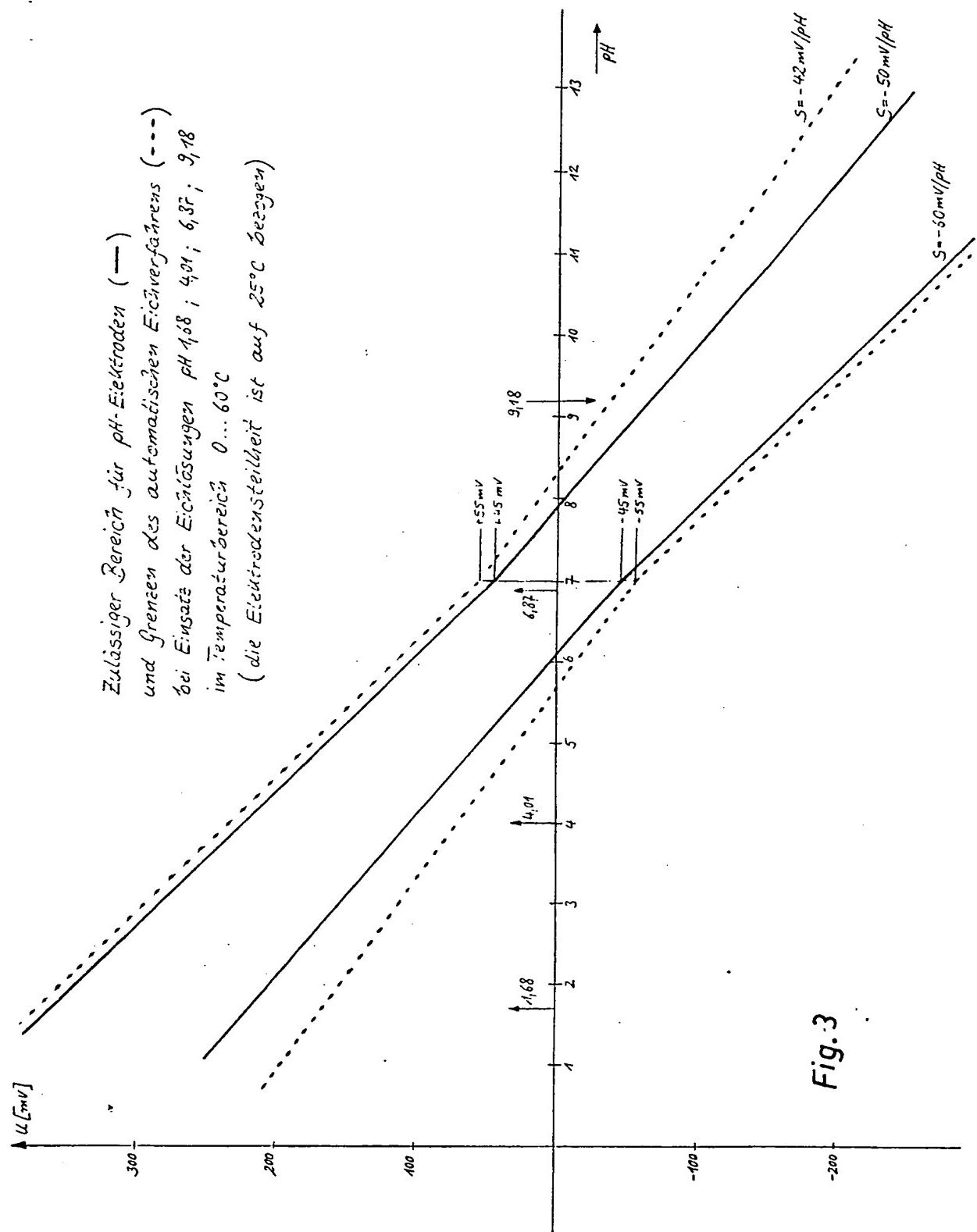


Fig. 3

BAD ORIGINAL